

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**[A] TIIVISTELMÄ - SAMMAND**

Doc. Ref. **AM4**  
Appl. No. 09/266,936

(11) (21) Patenttihakemus - Patentansökan	932475
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5	
D 21H 21/52, 19/38	
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	31.05.93
(24) Alkupäivä - Löpdag	28.11.91
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	31.05.93
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/GB91/02110
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
04.12.90 GB 9026362 P	

(71) Hakija - Sökande

1. ECC International Limited, 1015 Arlington Business Park, Theale, Reading, Berkshire RG7 4SA, United Kingdom, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Husband, John Claude, 32 Pakway, St. Austell, Cornwall PL25 4HR, United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Keijo Heinonen Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Epäorgaanista ainesta sisältävä liete  
Slamma innehållande oorganiskt material

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee runsaasti kiintoainetta sisältävää vesidisper-  
siota kationisesti dispergoidusta hiukasmaisesta epäorgaanises-  
ta aineesta, jolle on tunnusomaista se, että hiukasmaisen epä-  
orgaanisen aineen partikkelikokajakautuma on sellainen, että  
korkeintaan 10 paino-%:lla partikkeleista on ekvivalentti pal-  
lonhalkaisija (esd) pienempi kuin 0,25 mikronia.

Uppfinningen avser en vattensuspension med hög fastämnesshalt av  
ett katjonaktivt dispergerat oorganiskt partikelämne, känneteck-  
nat av att det oorganiska partikelämnet har en sådan fördelning  
av partikelstorleken att högst 10 vikt-% av partiklarna har en  
ekvivalent sfäriskt diameter (esd) mindre än 0,25 mikron.

## EPÄORGAANISTA AINESTA SISÄLTÄVÄ LIETE

Tämä keksintö koskee kationisesti dispergoitua, paljon kiintoainetta sisältävää epäorgaanisen pigmentin tai täyteaineen, kuten kalsiumkarbonaatin, vesisuspensiota.

On tunnettua dispergoida epäorgaanisia pigmenttejä ja täyteaineita siten, että partikkeleilla on positiivinen kokonaisvaraus. Tällaiset kationisesti dispergoidut suspensiot ovat käyttökelpoisia paperinvalmistuksessa (EP-0278602A) ja paperinpinnoituksessa.

Nyt on havaittu, että mineraalipigmentin tai täyteaineen kationisesti dispergoidun suspension reologiaa voidaan parantaa käyttämällä mineraalia, jolla on tietty partikkelikokojakautuma.

Niinpä tämän keksinnön mukaisesti tarjotaan käyttöön runsaasti kiintoainetta sisältävä, kationisesti dispergoidun hiukkasmainen epäorgaanisen aineen vesisuspensio, jolle on tunnusomaista se, että hiukkasmainen epäorgaanisen aineen partikkelikokojakautuma on sellainen, että korkeintaan 10 paino-%:lla partikkeleista on ekvivalentti pallonhalkaisija (esd) pienempi kuin 0,25 mikronia.

Runsaasti kiintoainetta sisältävän suspension tulisi edullisesti sisältää ainakin 60 paino-% kiintoainetta.

On edullista, että epäorgaaninen aine on ainetta, joka hiukkasmaiseksi massaksi jauhettuna on säännöllisten, suunnilleen pallomaisten partikkelien muodossa, joilla on matala keskimääräinen partikkeliaspektisuhde. Niinpä aine voi olla kalsiumkarbonaatti, missä tahansa muodossa, luonnollisena tai synteettisenä. Erityisen edullista on jauhettu marmori, vaikka saostettu kalsiumkarbonaatti (PCC) sekä liitukin ovat käyttökelpoisia. Muita mahdollisia epäorgaanisia aineita ovat kipsi, talkki ja kalsinoitu kaoliinisavi. On kuitenkin huomattava, että muut mineraalit, joilla on levymäinen rakenne, esim. kerroskidehilaiset silikaatit, kuten kaoliinisavi, kuuluvat tämän keksinnön piiriin.

Edullisesti tässä keksinnössä käytetyllä epäorgaanisella aineella tulisi olla spesifinen pinta-ala mitattuna BET N<sub>2</sub>-menetelmällä

alle noin  $7,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , edullisemmin alle noin  $6,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , ja edullisesti ainakin  $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Hiukkasmaisella aineella tulisi myös edullisesti olla sellainen partikkelikokojakautuma, että alle 1 %:lla partikkeleista esd on suurempi kuin 10 mikronia ja ainakin 65 %:lla esd on pienempi kuin 2 mikronia.

Epäorgaaninen aine voi olla jauhettu ennen dispersiota haluttuun partikkelikokojakautumaan. Jauhamisolosuhteet voidaan säätää sinänsä tunnetulla tavalla tuottamaan aineita, joilla on vaihtelevat jakautumat.

On havaittu, että tämän keksinnön mukaisesti valmistettu kationinen liete voidaan muodostaa lietteeksi, jolla on annettu viskositeetti suuremmalla kiintoainemäärällä kuin lietteellä, jossa epäorgaanisella aineella on laajempi partikkelikokojakautuma.

Kun epäorgaaninen aine on pigmentti tai täyteaine, jolla on neutraali tai positiivinen varaus, kuten marmori, talkki, kipsi tai kalsinoitu kaoliinisavi, aineen partikkelit voidaan dispergoida käyttäen dispergointiainetta, joka muodostuu anionisen polyelektrolyytin ja kationisen polyelektrolyytin yhdistelmästä, jolloin kationista polyelektrolyyttiä käytetään riittävä määrä tekemään partikkeleista kationisia. Vaikka liitupartikkeleilla ei ollessaan raakatilassa ole positiivista varausta partikkelin pintaan absorboituneiden luonnollisten anionisten aineiden vuoksi, voidaan liitua voimakkaasti sekoittaa, jolloin nämä anioniset aineet poistetaan ja tehdään mineraali kykeneväksi tehokkaasti dispergoitumaan suurilla kiintoainepitoisuuksilla käyttäen anionisen polyelektrolyytin ja kationisen polyelektrolyytin yhdistelmää.

Tämän keksinnön runsaasti kiintoainetta sisältävä vesisuspensio voidaan "madaltaa" paperinpinnoituskoostumukseksi laimentamalla (tarpeen vaatiessa) ainakin 45 paino-%:n kiintoainekonsentraatioon ja lisäämällä liimaa, jonka tulisi olla luonteeltaan ei-ionista tai kationista.

Täydellinen esitys paperinpinnoituskoostumusten aineosista ja menetelmistä näiden koostumusten käyttämisestä paperiin on annettu James P. Caseyn kirjan "Pulp and Paper: Chemistry and Technology" toisen painoksen volyymissä III, luvussa XIX. Toinen esitys on annettu julkaisussa "An Operator's Guide to Aqueous Coating for Paper and Board", toimittanut T.W.R. Dean, The British Paper and Board Industry Federation, London 1979.

Tämän keksinnön vesisuspensiota tulisi edullisesti sekoittaa voimakkaasti ennen tai jälkeen dispergoinnin. Tyypillisesti voimakkaan sekoituksen tulisi olla riittävää antamaan ainakin 10 kJ energiaa kilolle epäorgaanista ainetta, ja edullisesti ei enempää kuin noin 50 kJ kilolle. Normaalisti syötetty energian määrä on alueella 18-36 kJ kilolle epäorgaanista ainetta.

Paperinpinnoituskoostumusta voidaan käyttää menetelmässä arkinosan pinnoittamiseksi. Näin muodostunut pinnoitettu paperi on erityisen sopivaa uudelleenkierrätykseen.

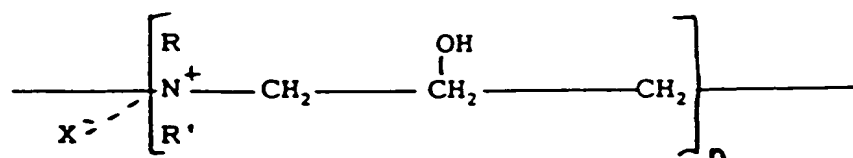
Jauhettu marmori käytettäväksi tässä keksinnössä on erityisesti muodostettu murskaamalla marmorieriä vesisuspensioon ilman kemiallista dispergointiainetta käyttäen hiukkasmaista jauhamisväliainetta. Lisäksi koon pieneneminen saadaan aikaan poistamalla vesi jauhetun marmorin suspensiosta, esimerkiksi suodattamalla ilman höytälöittävää ainetta ja kuivaamalla pigmentti sen jälkeen, ja jauhamalla kuivattu tuote tavanomaisessa myllyssä.

Hiukkasmainen pigmentti dispergoidaan anionisen polyelektrolyytin ja kationisen polyelektrolyytin yhdistelmällä. Edullisesti anioninen polyelektrolyytti on vesiliukoinen vinyylipolymeeri, sen alkalimetalli- tai ammoniumsuola tai polypiihapon alkalimetalli- tai ammoniumsuola. Edullisimmin anioninen polyelektrolyytti on poly(akryylihapo), poly(metakryylihapo), substituoitu poly(akryylihapo) tai substituoitu poly(metakryylihapo), tai minkä tahansa näiden happojen alkalimetalli- tai ammoniumsuola. Substituoitu poly(akryylihapo) voi olla osittain sulfonoitu polymeeri. Erittäin tehokas anioninen polyelektrolyytti on akryylihapon ja akryylihapon sulfonihappojohdannaisen kopolymerin alkalimetalli- tai ammoniumsuola, jossa sulfonihappojohdannaismonomeerin osuus on edullisesti 5-20% monomeeriyksiköiden

kokonaismäärästä.

Anionisen polyelektrolyytin lukukeskimääräinen molekyylipaino on edullisesti ainakin 500, ja edullisesti ei yli 100.000. Käytetty määrä on yleensä alueella noin 0,01% - noin 0,5% painosta kuivan pigmentin painoon perustuen, edullisesti alueella noin 0,1-0,2 paino-%.

Kationinen polyelektrolyytti voi olla vesiliukoinen substituoitu polyolefiini, joka sisältää kvaternäärisiä ammoniumryhmiä. Kvaternääriset ammoniumryhmät voivat olla suorassa polymeeriketjussa tai voivat olla polymeeriketjun haaroissa. Substituoidun polyolefiinin lukukeskimääräinen molekyylipaino on edullisesti ainakin 1500 ja edullisesti ei yli 1.000.000, ja edullisemmin on alueella 50.000 - 500.000. Tarvittava määrä on yleensä alueella noin 0,01 - noin 1,5 paino-% perustuen kuivan pigmentin painoon. Edullisia tuloksia on saatu, kun substituoitu polyolefiini on poly(diallyylidi(vety tai alempi alkyyl)ammoniumsuola). Alemmat alkyyliryhmät, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, voivat esimerkiksi sisältää neljäkin hiiliatomia ja kukin on edullisesti metyyli. Ammoniumsuola voi esimerkiksi olla kloridi, bromidi, jodidi,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$  tai nitriitti. Edullisesti suola on kloridi. Edullisimmin kationinen polyelektrolyytti on poly(diallyyldimetyyliammoniumkloridi). Vaihtoehtoisesti vesiliukoinen substituoitu polyolefiini voi olla tuote, joka on saatu kopolymeroimalla epikloorihydriini ja alifaattinen sekundäärinen amiini, jolloin mainitulla tuotteella on seuraava kaava



jossa R ja R', jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat kumpikin vety tai alempi alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia, edullisesti metyyli tai etyyli, ja X on  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$  tai nitriitti. Edullinen lukukeskimääräinen molekyylipaino tälle epikloorihydriinituotteelle on alueella 50.000 - 300.000.

Vaihtoehtoisesti kationinen polyelektrolyytti voi olla vesiliukoinen orgaaninen yhdiste, jossa on useita emäsryhmiä ja jolla edullisesti on lukukeskimääräinen molekyylipaino ainakin 10.000 ja edullisesti ei yli 1.000.000. Edullisimmin lukukeskimääräinen molekyylipaino on ainakin 50.000. Näitä vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä voidaan kuvailla polyhappamiksi orgaanisiksi emäksiksi, ja ne ovat edullisesti vain hiilen, vedyn ja typen muodostamia yhdisteitä eikä niissä ole muita funktionaalisia ryhmiä, kuten hydroksi- tai karboksyylihapporyhmiä, jotka lisääisivät niiden liukoisuutta veteen ja näin nostaisivat todennäköisyyttä, että ne desorboituisivat savimineraalista vesisuspensioon. Edullisesti orgaaninen yhdiste on polyetyleenimiini (PEI), jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on alueella 50.000 - 1.000.000. Lisäesimerkki vesiliukoisesta orgaanisesta yhdisteestä, jota voidaan käyttää, on polyetyleenidiamiini, joka voi olla etyleenidiamiinin kopolymeeri etyleenidihalogenidin tai formaldehydin kanssa.

Kationista polyelektrolyyttiä käytetään riittävä määrä tekemään partikkelit kationisiksi. Kokeet ovat osoittaneet, että partikkelien zeta-potentiaali on normaalisti ainakin +20 mV käsittelyn jälkeen, tyypillisesti alueella +30 - +40 mV, eikä tavallisesti enempää kuin +50 - +60 mV. Nämä potentiaalit on mitattu käyttäen laimennettua (0,02 paino-%) kiintoainesuspensiota käyttäen tukielektrolyyttinä kaliumkloridia ( $10^4$  M) "Pen Kem Laser Z"-mittarilla.

Käytetty kationisen polyelektrolyytin painon suhde anionisen polyelektrolyytin painoon on edullisesti alueella 2:1 - 20:1, edullisemmin alueella 2:1 - 10:1.

Menetelmässä, jossa keksinnön liete valmistetaan, on tavallisesti asianlaita niin, että raakapigmentti saadaan suodatinkakkuna, jossa on suhteellisen korkea kiintoainepitoisuus. Tähän lisätään dispergoiva aine tarkoituksena saada dispergoitu paljon kiintoainetta sisältävä liete (45-80 paino-% kiintoainetta), jota sitten voidaan voimakkaasti sekoittaa.

Kun pigmentti on tarkoitus dispergoida käyttäen anionisen ja kationisen polyelektrolyytin yhdistelmää, pigmentti sekoitetaan

anionisen polyelektrolyytin kanssa ennen sekoittamista kationisen polyelektrolyytin kanssa. Tämä näyttää mahdollistavan juoksevamman suspension saamisen suuremmalla kiintoainekonsentraatiolla.

Kun vesisuspensiota on tarkoitus käyttää paperin pinnoitukseen, se voi myös sisältää muita tavanomaisia paperinpinnoituskoostumuksen apuaineita, kuten liukenemattomaksi tekeviä aineita (esim. melamiiniformaldehydihartsia), liukastusainetta, kuten kalsiumstearaattia, ja katalyytin katalysoimaan kationisen lateksin ristisilloittumista, jos kationista lateksia on mukana: sopiva tällainen katalyytti on natriumbikarbonaatti. Näiden apuaineiden tarvittava määrä on tunnettu alan ammattimiehelle.

Liiman, jota käytetään paperipinnoituskoostumusta valmistettaessa, tulisi olla ionitonta tai kationista liimaa. Nämä liimat eroavat voimakkaasti anionisista liimoista, joita tavallisesti käytetään paperinpinnoituskoostumuksissa, joissa pigmentti on anioninen. Niinpä kationisia kaseiiniliimoja sekä kationisia tärkkelysliimoja voidaan käyttää yhtä hyvin kuin kationisia tai ionittomia latekseja. Näitä kationisia ja ionittomia liimoja on helposti ostettavissa. Tietty kationinen tai ioniton liima voi olla riippuvainen esimerkiksi käytettävästä painomenetelmästä, esim. offset-litografia vaatii vesiliukoisen liiman. Offset-painotekniikassa käytettävälle paperille liiman määrän tulisi edullisesti olla yleensä 7-25 paino-%, perustuen pigmentin painoon, kun taas syväpainopaperiin liimaa tulisi käyttää 4-15 paino-% pigmentin painoon perustuen. Tarvittava liiman tarkka määrä riippuu liiman ja pinnoitettavana olevan aineen luonteesta, mutta tämän voi alan ammattimies helposti määrittää.

Pinnoituskoostumus voidaan pinnoittaa arkinosalle käyttäen normaalia paperinpinnoituskoneistoa ja normaaleissa paperinpinnoitusolosuhteissa. On havaittu, että paperi, joka on pinnoitettu tämän keksinnön mukaisella kationisella koostumuksella, antaa suuresti samanlaisia tuloksia kuin ne, joita saadaan tavanomaisella anionisella järjestelmällä.

Pinnoitettu paperi, joka voidaan valmistaa käyttäen tätä keksintöä, on edullista, kun sitä käytetään "hylkypaperina" tai uudel-



leenkierrätettynä paperina paperinvalmistusprosessissa. Tavallisesti suuria määriä paperia uudelleenkierrätetään valmistusvaiheessa syystä tai toisesta, ja tämän keksinnön paperin edut uudelleenkierrätyksessä ovat tärkeimpiä paperin valmistajalle. Tällainen menetelmä paperin uudelleenkierrättämiseksi käsittää vaiheen, jossa paperi pienennetään kuituiseen, uudelleenkierrätettävään tilaan ja liitetään mainittu kuitu paperinvalmistuskoostumukseen.

Tällainen paperinvalmistuskoostumus voi sisältää tavanomaista paperinvalmistusmassaa, kuten valkaistua sulfiittiselluloosaa, ja tyypillisesti hajotettua kuitua ja selluloosaa käytetään suhteessa 10:90 - 60:40.

Paperinvalmistuskoostumukseen sisältyy myös täyteaine, esimerkiksi kalsiumkarbonaattitäyteaine, sekä retentioapuaine. Koska rikottu kuitu sisältää kalsiumkarbonaatin osuuden pinnoitteesta, on mahdollista vähentää käytettyä kalsiumkarbonaattitäyteaineen määrää, jotta täyteaineen kokonaismääräksi saadaan 5-20 paino-% koko paperinvalmistuskoostumuksesta. Lisätyn kuivan hylkypaperin (kuitu ja täyteaine) painon tulisi edullisesti olla alueella noin 5-30 paino-% kuidusta.

On havaittu, että kun käytetty rikottu kuitu on saatu tämän keksinnön mukaisesta pinnoitetusta paperista, tämä mahdollistaa sen, että paperinvalmistuskoostumuksessa käytetyn retentioapuaineen määrää voidaan vähentää.

Tämän keksinnön vesipitoinen liete on myös erityisen sopivaa paperin täyteaineeksi ja viittaus tähän on tehty julkaisussamme EP-278602A.

Tätä keksintöä kuvataan nyt seuraavan esimerkin avulla:

#### ESIMERKKI

Valmistettiin kaksi kalsiumkarbonaattipigmenttiä jauhamalla marmorijauhoa pienen hiekkamäärän kanssa. Jauhamisolosuhteissa syntyi tuotteita, joista voitiin verrata erilaisia jakautuma-alueita. Tästä saatiin alla olevassa taulukossa 1 esitetyt sedigrafii-

tiedot (annetut prosentit painoprosentteja):

Taulukko 1

NÄYTE A

0.3%	>10 $\mu$ m
75.5%	<2 $\mu$ m
44.5%	<1 $\mu$ m
20.0%	<0.5 $\mu$ m
6.7%	<0.25 $\mu$ m

NÄYTE B

0.8%	>10 $\mu$ m
70.2	<2 $\mu$ m
48.0	<1 $\mu$ m
28.5	<0.5 $\mu$ m
14.3	<0.25 $\mu$ m

Pinta-ala (BET N<sub>2</sub>) 5,0 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

8,6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

Molemmat näytteet suodatettiin, jolloin saatiin suodatinkakku, jonka kiintoainepitoisuus oli välillä 70-75 %. Tämä kakku dispergoitiin sitten kationisesti käyttäen esikäsitellyä natriumpolyakrylaatilla (molekyylipaino 4000), jonka jälkeen lisättiin suuri annos polydadmacia (t.s. poly(diallyylidimetyyliammoniumkloridi)), jonka molekyylipaino oli 500.000, ja sen jälkeen lisättiin suurempi annos polydadmacia. Kationisen polymeerin painosuhte anioniseen pidettiin välillä 3,2 ja 3,5:1. Suspensio laimennettiin vedellä, kunnes viskositeetti, mitattuna kierrosnopeudella 100 rpm käyttäen Brookfieldin viskometriä, saavutti arvon noin 600 mPa.s, ja suspension kiintoainepitoisuus määritettiin.

Taulukko II: NÄYTTEEN A dispergointi suurinopeuksisella sekoittajalla

Anion. polyakrylaatin paino-%	Polydadmaccannos paino-%	Kiintoaineen paino-%	Brookfieldin viskosit. mPa.s
0,11	0,36	70,3	600

Taulukko III: NÄYTE B, dispergointi

Polyakrylaatti- annos paino-%	Polydadmec- annos paino-%	Kiintoaineen paino-%	Brookfieldin viskosit. mPa.s
0,11	0,34	65,0	600
0,125	0,44	66,6	660
0,135	0,47	66,3	635

Kuten tämä esimerkki osoittaa, jauhettu marmori, jolla on laaja kokojakautuma, antaa noin 4 yksikköä alhaisemman kiintoaineepitoisuuden annetulla reologialla, kun se dispergoidaan kationisesti.

**PATENTTIVAATIMUKSET**

1. Runsaasti kiintoainetta sisältävä vesidispersio kationisesti dispergoidusta hiukkasmaisesta epäorgaanisesta aineesta, t u n - n e t t u siitä, että hiukkasmaisen epäorgaanisen aineen partikkelikokojakautuma on sellainen, että korkeintaan 10 paino-%:lla partikkeleista on ekvivalentti pallonhalkaisija (esd) pienempi kuin 0,25 mikronia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen runsaasti kiintoainetta sisältävä vesidispersio, jossa hiukkasmaisen epäorgaaninen aine on kalsiumkarbonaatti.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen runsaasti kiintoainetta sisältävä vesidispersio, jossa hiukkasmaisen epäorgaanisen aineen spesifinen pinta-ala on alle  $7,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  mitattuna BET  $\text{N}_2$ -menetelmällä.